

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-148027

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 C 1/56

C 0 9 C 1/56

// C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-332405

(22) 出願日

平成9年(1997)11月17日

(71) 出願人 000219576

東海カーボン株式会社

東京都港区北青山1丁目2番3号

(72) 発明者 新井 啓哲

東京都港区北青山1丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福田 保夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 易水分散性カーボンブラック及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水中に容易に分散し、長期間分散状態を安定に保持し得る分散性能の優れた易水分散性カーボンブラック及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化処理により改質されたカーボンブラックであって、表面に存在する水素含有官能基のうちカルボキシル基とヒドロキシル基の総和量が単位表面積当たり $3 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上である易水分散性カーボンブラック。製造方法はカーボンブラックをオゾン酸化して表面官能基量を $1.0 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に酸化処理した後、酸化剤としてハロゲン酸塩と酸、または過硫酸塩を用いて湿式酸化によりカルボキシル基とヒドロキシル基の総和量を $3 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に酸化改質する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化処理により改質されたカーボンブラックであって、表面に存在する水素含有官能基のうちカルボキシル基とヒドロキシル基の総和量が、単位表面積当たり $3 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする易水分散性カーボンブラック。

【請求項2】 カーボンブラックをオゾン酸化して表面官能基量を $1.0 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に酸化処理した後、酸化剤としてハロゲン酸塩と酸または過硫酸塩を用いて湿式酸化により水素含有表面官能基のうちカルボキシル基とヒドロキシル基の総和量を $3 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に酸化改質することを特徴とする易水分散性カーボンブラックの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば黒色系水溶性インキ顔料として好適に用いることのできる水への分散性に優れた易水分散性カーボンブラック及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 カーボンブラックは疎水性で水に対する濡れ性が低いために、水中に高濃度で安定に分散させることは極めて困難である。これはカーボンブラック表面に存在する水分子との親和性が高い水素含有官能基、例えばカルボキシル基やヒドロキシル基などの親水性の官能基が極めて少ないことに起因する。したがって、黒色顔料としてカーボンブラックを水中に分散させた水性顔料インキなどに使用する場合には、カーボンブラックの表面性状を改質して水分散性の向上を図る必要がある。

【0003】 水性顔料インキは筆記具をはじめ、特に近年ではインクジェットプリンター用の記録液などとして注目されており、例えば特開平3-97770号公報には、水性媒体、ポリオキシエチレンスチルフェニルエーテル及び一次粒子径が $20 \sim 40 \text{nm}$ 、DBP吸油量が $40 \sim 120 \text{ml}/100\text{g}$ 、pHが7.0以上であるカーボンブラックを含有することを特徴とするインクジェット用記録液が提案されている。これは、分散剤としてポリオキシエチレンスチルフェニルエーテルを用いることにより記録液の保存安定性の向上を図るもので、対象となるカーボンブラックには市販品が用いられ、カーボンブラックの変性については何ら意図されていない。

【0004】 また、カーボンブラックを酸化処理して表面に親水性の官能基を形成することによりカーボンブラックの水中への分散性を改良することは、例えば特開昭48-18186号公報にはカーボンブラックを次亜ハロゲン酸塩の水溶液で酸化処理し、次いで反応系より酸化カーボンブラックを分離捕集するにあたり有機溶剤で洗浄することを特徴とする酸化カーボンブラックの製造方法が、特開昭57-159856号公報にはカーボンブラックを低温酸化プラズマ処理することを特徴とする

水分散性改質カーボンブラックの製造法が提案されている。また、特開平8-3498号公報には水とカーボンブラックとを含有する水性顔料インキにおいて、該カーボンブラックが $1.5 \text{mmol}/\text{g}$ 以上の表面活性水素含有量を有する水性顔料インキ、及び、水とカーボンブラックとを含有する水性顔料インキの製造方法において、(a) 酸性カーボンブラックを得る工程と、(b) 前記酸性カーボンブラックを水中で次亜ハロゲン酸塩で更に酸化する工程とを、包含する水性顔料インキの製造方法が提案されている。更に、特開平8-319444号公報には吸油量 $100 \text{ml}/100\text{g}$ 以下のカーボンブラックを水性媒体中に微分散する工程；及び次亜ハロゲン酸塩を用いて該カーボンブラックを酸化する工程；を包含する水性顔料インキの製造方法が開示されている。

【0005】 上記の特開平8-3498号公報及び特開平8-319444号公報などではカーボンブラックを酸化して、表面に親水性の官能基である活性水素を多く含有させることにより、水分散性が良好で、長期間の分散安定性に優れた水性顔料インキを得るものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、カーボンブラックが水中に分散する過程においては、カーボンブラック表面と水分子との接触界面に存在する親水性の官能基量が重要な機能を果たし、単にカーボンブラック単位重量当たりの官能基量では分散性の良否を的確に判断することはできない。そこで、本発明者は分散性の良否を的確に評価する新たな手法として、カーボンブラック単位表面積当たりに存在する水素含有官能基量に着目した。

【0007】 そして、カーボンブラックの表面に存在する水素含有官能基として、親水性で安定なカルボキシル基とヒドロキシル基に注目し、その総和量を特定値以上に設定制御することにより水中における分散性能の優れたカーボンブラックが得られることを見出した。

【0008】 本発明はこの知見に基づいて開発されたものであり、その目的は、例えばインクジェットプリンターなどに用いられる記録液として吐出安定性に優れ、紙定着濃度、印字品位、耐光性、保存安定性などの良好な水性黒色インキ用の顔料として好適に用いることのできる、水中への分散性能に優れた易水分散性カーボンブラック及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するための本発明による易水分散性カーボンブラックは、酸化処理により改質されたカーボンブラックであって、表面に存在する水素含有官能基のうちカルボキシル基とヒドロキシル基の総和量が、単位表面積当たり $3 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上であることを構成上の特徴とする。

【0010】 また、その製造方法は、カーボンブラックをオゾン酸化して表面官能基量を $1.0 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に

酸化処理した後、酸化剤としてハロゲン酸塩と酸または過硫酸塩を用いて湿式酸化により水素含有表面官能基のうちカルボキシル基とヒドロキシル基の総和量を $3 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に酸化改質することを構成上の特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】カーボンブラックを酸化処理すると酸化剤や酸化条件によって例えばカルボキシル基 ($-\text{COOH}$)、ヒドロキシル基 ($-\text{OH}$)、ヒドロニウム基 ($-\text{H}$)、キノン基 ($>\text{C}=\text{O}$) などの種々の官能基が生成する。これらの官能基のうち、水分子との親和性が高く、水中で安定な分散状態を形成維持するためには活性水素を含むカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) 及びヒドロキシル基 ($-\text{OH}$) の存在量が大きく機能する。すなわち、ヒドロニウム基 ($-\text{H}$) は不安定であり、キノン基 ($>\text{C}=\text{O}$) は水分子との親和性が小さくむしろ水中への分散性を阻害する要因となる。

【0012】また、カーボンブラックが水に分散する過程及び水中に分散した状態においては、カーボンブラックと水分子との接触界面に存在する親水性の官能基量が重要な機能を発揮する。したがって、カーボンブラック単位重量当たりの官能基量では分散性能の良否を的確に評価することはできない。すなわち、カーボンブラックは比表面積が異なる多様な品種があり、カーボンブラック 1g 当たりに含まれるカルボキシル基やヒドロキシル基の水素含有官能基量が同じであっても、水中への分散性能に大きく影響する水分子との接触界面に存在するこれらの官能基量は、その比表面積によって異なるものとなる。そこで、本発明の易水分散性カーボンブラックでは、分散性能を的確に評価する手法として、カーボンブラック単位表面積当たりに存在する水素含有表面官能基量を新たな評価パラメータとして創出し、カルボキシル基とヒドロキシル基の総和量を $3 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に特定するものである。

【0013】なお、これらの官能基は下記の方法により測定した値が用いられる。

①カルボキシル基：0.976N炭酸水素ナトリウム50ml中にカーボンブラック2～5gを添加して6時間振盪した後、カーボンブラックを反応液から濾別し、濾液に0.05N塩酸水溶液を加えたのち、pHが7.0になるまで0.05N水酸化ナトリウム水溶液にて中和滴定試験を行ってカルボキシル基を測定する。この測定値をカーボンブラックの窒素吸着比表面積 ($N_2\text{SA}; \text{m}^2/\text{g}$) で除した値を、カーボンブラックの単位表面積当たりに形成されたカルボキシル基量 ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$) とする。

【0014】②ヒドロキシル基：2, 2'-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) を四塩化炭素中に溶解して濃度 $5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ の溶液を作成し、該溶液にカーボンブラックを0.1～0.6g添加し、60℃の恒温槽中で6時間攪拌する。その後、反応液からカーボンブラックを濾別し、濾液を紫外線吸光度計によりヒドロキシル基

を測定する。このようにして測定した値をカーボンブラックの窒素吸着比表面積 ($N_2\text{SA}; \text{m}^2/\text{g}$) で除した値を、カーボンブラックの単位表面積当たりに形成されたヒドロキシル基量 ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$) とする。

【0015】酸化改質されるカーボンブラックとしては、窒素吸着比表面積が $25 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $50 \sim 160 \text{ml}/100\text{g}$ 、一次粒子径が $10 \sim 70 \text{nm}$ の特性を備えたものが好ましい。窒素吸着比表面積が $25 \text{m}^2/\text{g}$ 未満、一次粒子径が 70nm を超える大きな粒子では水性インキ用の黒色顔料とした場合に印字の漆黒度が低くなり、逆に窒素吸着比表面積が $300 \text{m}^2/\text{g}$ を超え、一次粒子径が 10nm 未満の小さな粒子では水への分散性や分散安定性が悪化する。また、DBP吸油量が $50 \text{ml}/100\text{g}$ を下回ると黒色インキとした場合に紙定着濃度の漆黒度が低下し、 $160 \text{ml}/100\text{g}$ を超えると濾過性が不良になり印字ヘッドから噴霧し難くなるためである。

【0016】このようなカーボンブラック表面に水素含有表面官能基としてカルボキシル基とヒドロキシル基の総和量が $3 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上である易水分散性カーボンブラックは、カーボンブラックを特定の条件下で酸化処理することにより製造することができる。すなわち、先ずカーボンブラックをオゾンにより酸化して表面官能基量を $1.0 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に酸化処理した後、酸化剤としてハロゲン酸塩と酸または過硫酸塩を用いて湿式酸化により水素含有表面官能基のうちカルボキシル基とヒドロキシル基の総和量を $3 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に酸化改質することにより製造することができる。

【0017】カーボンブラックを単に酸化するのみでは水への分散性に関与するカルボキシル基やヒドロキシル基を効率よく生成することができず、水分子との親和性が小さく水分散性能に寄与しないキノン基の生成が著しくなる。そこで、本発明ではカーボンブラックを先ずオゾンにより酸化処理する。オゾンによる酸化処理はカーボンブラックを水となじみ易くするために行われ、酸化剤としてはオゾンのみでなく空気にオゾンを添加したオゾン含有空気を用いることもできる。

【0018】このオゾン酸化によりカーボンブラック表面にはカルボキシル基、ヒドロキシル基、キノン基などの官能基が生成するが、オゾン酸化はこれらの官能基量として $1.0 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上となるように酸化処理することが必要である。官能基量が $1.0 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 未満ではカーボンブラックが水に浮遊するため、次いで行う湿式酸化によりカルボキシル基及びヒドロキシル基の親水性官能基を $3 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に酸化改質することが困難となるためである。

【0019】オゾン酸化によりカーボンブラック表面に生成した官能基は、ハロゲン酸塩と酸、あるいは過硫酸塩を酸化剤として水中での湿式酸化処理をすることによりキノン基は活性水素を含む官能基、すなわちカルボキシル基やヒドロキシル基に転化して、カーボンブラック

表面に存在するこれらの水素含有官能基が $3\mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に酸化改質される。

【0020】酸化剤として用いられるハロゲン酸塩は、ハロゲン酸塩のみでなく、亜ハロゲン酸塩も用いられ、ハロゲンとしては塩素、よう素、臭素、フッ素いずれも用いられるが好ましくは塩素を使用する。また塩としてはアルカリ金属塩やアンモニウム塩が用いられ、好ましくはナトリウム塩あるいはアンモニウム塩が用いられる。ハロゲン酸塩の水溶液中における酸化効果は酸性で強く、中性、アルカリ性では著しく弱いので、酸化剤としてはハロゲン酸塩と酸との混合水溶液が用いられ、酸には塩酸あるいは硫酸が好ましく用いられる。また、酸化剤には過硫酸塩を用いることもできる。

【0021】湿式酸化処理は適宜濃度に調整されたハロゲン酸塩と酸との混合水溶液あるいは過硫酸塩水溶液にオゾン酸化したカーボンブラックを適宜な割合で混合分散し、攪拌しながら処理温度や処理時間などを適宜制御することにより所定の酸化処理が行われる。このようにして、カーボンブラック表面に形成される官能基量としてカルボキシル基及びヒドロキシル基の水素含有表面官能基量を $3\mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に酸化改質することができる。更に、この官能基の末端水素の一部または全部をアルカリ金属あるいはアンモニウム塩に置換することにより、分散性能を一層向上させることが可能となる。

【0022】このようにして酸化改質したカーボンブラックは濾別して分離したのち、純水で十分に洗浄して付着している酸化剤を水洗除去し、乾燥して本発明の易水分散性カーボンブラックが得られる。しかしながら、水洗のみでは酸化剤などの不純物を完全に除去することは困難であり、高純度に精製処理する必要がある場合にはカーボンブラックを再度純水中に分散させてpHを5～8に調整し、電気透析あるいは限外濾過膜やルーズR.Oなどの分離膜で残塩を分離精製することにより高純度化が図られる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して具

体的に説明する。

【0024】実施例1～4

窒素吸着比表面積(N_2SA)、DBP吸油量、一次粒子径(Dn)が異なるカーボンブラックを試料として用い、各カーボンブラック200gをオゾン処理容器に入れ、常温でオゾン流量及び処理時間を変えて酸化処理した。このようにしてオゾン酸化により官能基量が異なるカーボンブラックを調製した。

【0025】次いで、これらのカーボンブラックを下記の酸化剤を用いて酸化処理した。

A；0.5Nの塩素酸ナトリウムと1Nの硫酸の混合溶液

B；1.5Nの過硫酸アンモニウム水溶液

なお、酸化処理は上記の酸化剤溶液3000mlにカーボンブラック150gを添加して、反応温度及び反応時間を変えて攪拌混合することにより行った。次いで、水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和したのち濾過分離し、得られた酸化処理カーボンブラックを十分に水洗して生成した塩を洗浄除去したのち、更に電気透析装置により精製して不純物を除去した。このようにして酸化改質し、カーボンブラックの固形分20重量%、pH7～8のカルボキシル基とヒドロキシル基の総和量が異なる水に分散したカーボンブラックを製造した。

【0026】比較例1～4

上記の酸化剤AあるいはBによる酸化処理を行わず、オゾン処理のみによって酸化改質したカーボンブラックに水酸化ナトリウム水溶液を添加して、カーボンブラックの固形分20重量%、pH7～8の水に分散したカーボンブラックを製造した。

【0027】このようにして酸化改質した各カーボンブラックのカルボキシル基とヒドロキシル基を測定して、その和を求めた。これらの結果を製造条件と対比して表1に示した。

【0028】

【表1】

例No.		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
CB 試料	N ₂ SA (m ² /g)	52	85	135	244	52	85	135	244
	DBP (ml/100g)	75	73	56	80	75	73	56	80
	Dn (nm)	42	28	21	16	42	28	21	16
オゾン酸化	O ₃ 流量 (g/h)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	処理時間 (h)	1	1	1	2	2	2	2	2
	官能基量								
	C基	0.48	0.60	0.47	0.71	0.84	0.94	0.94	1.33
	H基	0.69	0.77	0.71	0.37	1.21	1.20	1.42	0.70
	総和量 *1 ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$)	1.17	1.37	1.18	1.08	2.05	2.14	2.36	2.03
湿式酸化	酸化剤	A	A	B	B	—	—	—	—
	温度 (°C)	100	100	60	60	—	—	—	—
	時間 (h)	10	10	10	10	—	—	—	—
	官能基量								
	C基	8.74	5.25	3.46	2.46	—	—	—	—
	H基	0.66	0.75	0.57	0.84	—	—	—	—
	総和量 *1 ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$)	9.40	6.00	4.03	3.30	—	—	—	—

(注) *1 カルボキシル基とヒドロキシル基の総和量

【0029】この分散水について、下記の方法により試験を行って分散性能を評価し、その結果を表2に示した。

【0030】(1)粘度の測定；分散水を密閉容器に入れ、室温及び70℃の温度に保持して経時的に粘度を測定し、室温及び70℃の加温時における粘度の経時的変化、すなわち分散状態の経時的安定性を比較した。なお、粘度は回転振動式粘度計〔山一電機（株）製、VM-100A-L〕により測定した。

(2)濾過試験；水に分散したカーボンブラックを90φの濾紙（NO.2）、及び膜孔3μm、0.8μmのフィルタ

ーを用いて20Torrの減圧下で濾過試験を行い、その通過割合（重量%）により濾過性を比較した。

【0031】また、水性インク用顔料としての性能を評価するために、分散水をカーボンブラック濃度3重量%に希釈し、インクジェットプリンター（Deskjet 850cヒューレットパッカード社製）に装填してコピー用紙及び光沢紙に印字して、マクベス濃度計（コルモーゲン社製 RD-927）により印字濃度を測定し、その結果も表2に併載した。

【0032】

【表2】

例No.	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
粘度 (室温) :								
初期粘度(cP)	2.45	2.21	2.56	2.77	6.83	6.92	7.25	ゲル
1年経過(cP)	2.33	2.20	2.54	2.72	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル
粘度 (70℃) :								
初期粘度(cP)	2.45	2.21	2.56	2.77	6.83	6.92	7.25	ゲル
7日経過(cP)	2.41	2.09	2.43	2.68	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル
濾過試験 : (%)								
濾紙 (No. 2)	100	100	100	100	0	0	0	0
膜孔 3 μm	10	10	100	100	0	0	0	0
膜孔 0.8 μm	0	0	50	50	0	0	0	0
印字濃度 :					吐出せず、印字不可			
コピー紙 (OD)	1.45	1.38	1.18	1.13				
光沢紙 (OD)	2.64	2.13	2.63	2.44				

【0033】表1及び表2の結果から、カーボンブラック粒子表面の単位表面積当たり存在するカルボキシル基とヒドロキシル基の総和量が $3 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 以上に改質された本発明の易水分散性カーボンブラックは、室温及び70℃に加温された状態下でも分散水の粘度は安定で経時的変化が少ないことが判る。これに対して、カルボキシル基とヒドロキシル基の総和量が $3 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ 未満の比較例ではいずれも粘度が次第に上昇しており、分散状態が経時的に劣化することが認められる。これは分散したカーボンブラックが再凝集して分散性が低下するためであり、濾過試験の結果からも明らかである。したがって、本発明の易水分散性カーボンブラックを黒色水性インク用の顔料に用いたインクでは印字濃度も濃く、印字性に優れている。また、本発明の製造方法に従えば、このように表面が改質された易水分散性カーボンブラック

を容易に製造することが可能である。

【0034】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、水中に容易に分散することができ、また長期に亘って分散状態を安定に維持し得る優れた分散性能を有する易水分散性カーボンブラック及びその製造方法が提供される。したがって、本発明の易水分散性のカーボンブラックを黒色水性インクの顔料として使用すれば、例えばインキジェットプリンターなどに用いられる記録液として吐出安定性が高く、優れた紙定着濃度、印字品位、耐光性、保存安定性などを備えたインキとすることができる。したがって、インキジェットプリンター用の記録液をはじめ、各種筆記具など、広い用途分野で用いる水性インキ用の顔料などとして極めて有用である。